

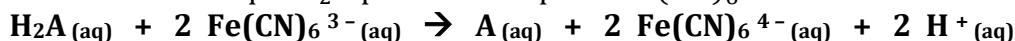
BCPST 1 : Devoir Surveillé n°9 - CHIMIE - Corrigé

Mercredi 04 Juin 2025 - 1h30

EXERCICE 1 : CINETIQUE CHIMIQUE D'OXYDATION DE LA VITAMINE C

(~ 40 min)

- 1- En additionnant membre à membre les 4 actes élémentaires de ce mécanisme réactionnel et en ne prenant en compte chacun d'eux qu'une seule fois, on obtient l'équation chimique de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique H_2A par l'ion complexe $Fe(CN)_6^{3-}$ suivante :



- 2- Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique apparaissant par un ou plusieurs actes élémentaires, disparaissant dans un ou plusieurs autres actes élémentaires, mais n'apparaissant pas dans le bilan de la réaction étudiée : c'est ici le cas des espèces $HA^-_{(aq)}$, $HA^{\bullet}_{(aq)}$ et $A^{\bullet-}{}_{(aq)}$.

- 3- D'après **l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante**, la vitesse volumique v de la réaction est égale à celle de l'acte élémentaire le plus lent.

L'acte élémentaire le plus lent est ici le deuxième : on en déduit donc que $v = v_2$ où v_2 est la vitesse du deuxième acte élémentaire.

Or, d'après la loi de Van't Hoff, un acte élémentaire admet toujours un ordre, l'ordre partiel de chacun de ses réactifs étant égal à son coefficient stœchiométrique. On a donc :

$$v = k_2 \times [Fe(CN)_6^{3-}] \times [HA^-]$$

Or, le premier acte élémentaire est un pré-équilibre rapide. D'après **l'approximation du pré-équilibre rapide**, on en déduit donc qu'après une courte période d'induction :

$$v_1 = v_{-1} \quad \text{avec : } v_1 \text{ la vitesse du premier acte élémentaire dans le sens direct ;} \\ v_{-1} \text{ la vitesse du premier acte élémentaire dans le sens indirect.}$$

$$\text{D'après la loi de Van't Hoff : } k_1 \times [H_2A] = k_{-1} \times [HA^-] \times [H^+] \leftrightarrow [HA^-] = \frac{k_1 \times [H_2A]}{k_{-1} \times [H^+]}$$

$$\text{Finalement, la loi de vitesse de la réaction s'écrit : } v = k_2 \times [Fe(CN)_6^{3-}] \times \frac{k_1 \times [H_2A]}{k_{-1} \times [H^+]}$$

- 4- Cette réaction **n'admet pas d'ordre global courant** car sa loi de vitesse n'est pas du type :

$$v = k \times [Fe(CN)_6^{3-}]^a \times [H_2A]^b$$

- 5- Si le pH est imposé dans la série d'expériences, alors **la concentration molaire en ions oxonium H_3O^+ est maintenue constante**.

En assimilant H^+ à H_3O^+ , on peut donc regrouper dans une même constante notée k_{obs} toutes les constantes qui sont donc k_2 , k_1 , k_{-1} et $[H^+]$, de sorte que la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_{obs} \times [Fe(CN)_6^{3-}] \times [H_2A] \quad \text{avec } k_{obs} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1} \times [H^+]}$$

- 6- On a écrit à la question 5- que $v = k_{obs} \times [Fe(CN)_6^{3-}] \times [H_2A]$. On a donc $k_{obs} = \frac{v}{[Fe(CN)_6^{3-}] \times [H_2A]}$.

L'unité usuelle de v étant le « $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ » et celle de $[Fe(CN)_6^{3-}]$ et de $[H_2A]$ étant le « mol.L^{-1} », on en déduit que **l'unité usuelle de k_2 est le « $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ »**.

- 7- Par définition, $K_1^\circ = \frac{[HA^-] \times [H^+]}{[H_2A] \times C^\circ}$ où C° est la concentration standard ($C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Or, à la question 3-, on avait établi la relation : $k_1 \times [H_2A] = k_{-1} \times [HA^-] \times [H^+]$.

On en déduit donc que : $\frac{[\text{HA}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ soit finalement : $K_1^\circ = \frac{k_1}{k_{-1} \times C^\circ}$.

- 8- Le graphique du **Document 1** montre que les points expérimentaux sont bien alignés sur la droite de modélisation, ce qui valide le modèle selon lequel : $k_{\text{obs}} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}} \times \frac{1}{[\text{H}^+]}$.

Notons « a » le coefficient directeur de cette droite ; par identification, $a = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}}$.

On en déduit donc que : $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a}{k_2}$ soit finalement : $K_1^\circ = \frac{a}{k_2 \times C^\circ}$.

$$\underline{AN} \rightarrow K_1^\circ = \frac{0,118}{10,0 \cdot 10^2 \times 1} \quad \text{soit } K_1^\circ = \underline{1,18 \cdot 10^{-4}}$$

- 9- $K_1^\circ = \frac{[\text{HA}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}] \times C^\circ}$ En assimilant H^+ à H_3O^+ , cette expression est celle de la **constante d'acidité K_a du couple acido-basique $\text{AH}_2(\text{aq}) / \text{AH}^-(\text{aq})$**

(*Pour information* : on peut obtenir la valeur du $\text{p}K_a$ de ce couple à 298 K en faisant le calcul $-\log(K_1^\circ)$, ce qui conduit à une valeur expérimentale de 3,9 contre 4,1 mentionnée dans les tables)

EXERCICE 2 : CINETIQUE DE L'ISOMERISATION DU SACCHAROSE EN PALATINOSE (~ 30 min)

- 1- D'après la **relation de conservation de l'enzyme**, à un instant t quelconque, l'enzyme peut se trouver sous les formes E ou ES. On a donc : $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$ (1)

- 2- # D'après **l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante**, la vitesse volumique v de la réaction est égale à celle de l'acte élémentaire le plus lent.

Or, l'acte élémentaire le plus lent est ici le deuxième : on en déduit donc que $v = v_2$

D'après la loi de Van't Hoff, un acte élémentaire admet toujours un ordre, l'ordre partiel de chacun de ses réactifs étant égal à son coefficient stœchiométrique. On a donc : $v = k_2 \cdot [\text{ES}]$ (2)

La première étape du mécanisme est un **pré-équilibre rapide**, ce qui implique que : $v_1 = v_{-1}$
Soit, d'après la loi de Van't Hoff appliquée à chaque acte élémentaire : $k_1 \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] = k_{-1} \cdot [\text{ES}]$ (3)

De la relation (3) on peut écrire : $[\text{E}] = \frac{k_{-1} \cdot [\text{ES}]}{k_1 \cdot [\text{S}]}$ (4)

On peut alors placer (4) dans (1), ce qui conduit à :

$$[\text{E}]_0 = \frac{k_{-1} \cdot [\text{ES}]}{k_1 \cdot [\text{S}]} + [\text{ES}] \Rightarrow [\text{E}]_0 = \left(\frac{k_{-1}}{k_1 \cdot [\text{S}]} + 1 \right) \times [\text{ES}] \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1 \cdot [\text{S}]} + 1} \quad (5)$$

$$\text{Finalement, en injectant (5) dans (2), on obtient : } v = \frac{k_2 \cdot [\text{E}]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1 \cdot [\text{S}]} + 1} \Rightarrow v = \frac{k_2 \cdot [\text{E}]_0 \cdot [\text{S}]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [\text{S}]} \quad (6)$$

Or, la vitesse étudiée dans ce problème est la **vitesse initiale**. On remplace donc v par v_0 et $[\text{S}]$ par $[\text{S}]_0$ dans l'expression (6), ce qui conduit à :

$$v_0 = \frac{k_2 \cdot [\text{E}]_0 \cdot [\text{S}]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [\text{S}]_0} \quad \text{qui est bien de la forme } v_0 = \frac{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \quad \text{avec } v_{\text{max}} = k_2 \cdot [\text{E}]_0 \quad \text{et } K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

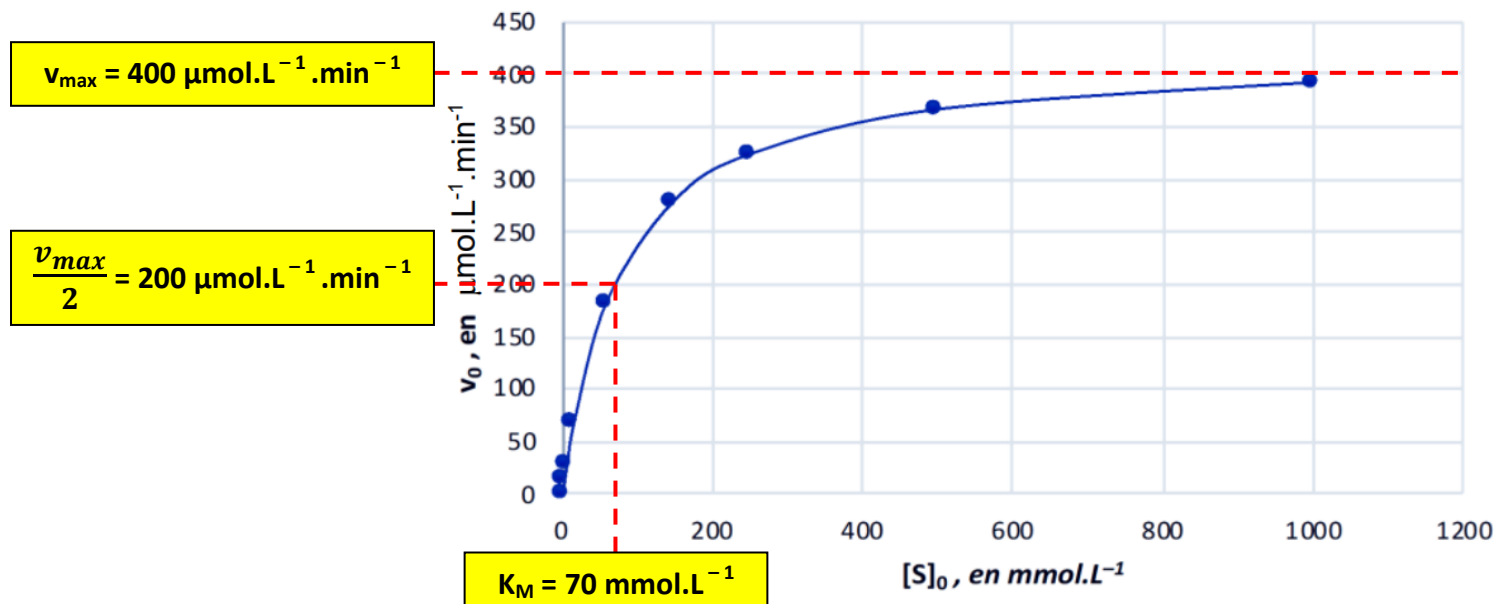
- 3- • Lorsque la concentration en substrat est très grande (prenons le cas limite où elle tend vers l'infini), alors v_0 tend vers $v_{\max}$: on en déduit donc que **$v_{\max}$ est la valeur limite que prend la vitesse volumique initiale de réaction v_0 pour les grandes concentrations en substrat.**

- On cherche la concentration $[S]_0$ pour laquelle $v_0 = \frac{v_{\max}}{2}$. On écrit donc :

$$\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max} \cdot [S]_0}{K_M + [S]_0} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0} \Rightarrow 2[S]_0 = K_M + [S]_0 \Rightarrow \boxed{[S]_0 = K_M}$$

On en déduit donc que **K_M représente la concentration initiale en substrat pour laquelle la vitesse volumique initiale de réaction est égale à la moitié de $v_{\max}$.**

- 4- • D'après les réponses données à la question 3-, on place $v_{\max}$ et K_M comme suit :



- Interprétation d'une faible valeur de K_M : on rappelle que $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$

Ainsi, **plus K_M est faible, plus $[E]$ et $[S]$ sont élevées et plus $[ES]$ est faible**, ce qui signifie que **le complexe enzyme-substrat se forme peu**, d'où une faible affinité entre l'enzyme et le substrat.

- 5- D'après la relation $v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [S]_0}{K_M + [S]_0}$, on déduit que : $\frac{1}{v_0} = \frac{K_M + [S]_0}{v_{\max} \cdot [S]_0}$
soit : $\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \times \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{\max}}$

Si on trace la courbe $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$, on doit donc obtenir une droite :

de coefficient directeur : $a = \frac{K_M}{v_{\max}}$

d'ordonnée à l'origine : $b = \frac{1}{v_{\max}}$

Sur la **Figure 3**, les points expérimentaux sont bien alignés sur la droite de modélisation, ce qui valide le modèle de Michaelis-Menten :

Exploitation de l'ordonnée à l'origine : $v_{\max} = \frac{1}{b}$

AN $\rightarrow v_{\max} = \frac{1}{0,0024}$ soit **$v_{\max} = 4,2 \cdot 10^2 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$**

Exploitation de l'ordonnée à l'origine et du coefficient directeur : $K_M = \frac{a}{b}$

AN $\rightarrow K_M = \frac{0,1797 \cdot 10^3 (\text{min})}{0,0024 (\text{L.min}.\mu\text{mol}^{-1})}$ soit **$K_M = 7,5 \cdot 10^4 \mu\text{mol.L}^{-1} = 75 \text{ mmol.L}^{-1}$**

(valeur cohérente avec celle lue graphiquement sur la **Figure 2**)

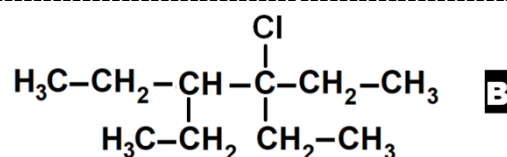
- 6- Cette courbe montre que l'efficacité de l'enzyme pour transformer le saccharose en palatinose n'est pas la même selon la température :
- # elle travaille avec un maximum d'efficacité pour une température aux alentours de 35 °C ;
 - # lorsque la température dépasse 35 °C, son efficacité diminue et elle devient même nulle au-delà de 60 °C, car elle est alors dénaturée ;
 - # pour les basses températures, son efficacité est aussi plus faible, mais l'enzyme n'est pas dénaturée ; elle est juste inactivée (elle retrouvera ses fonctions catalytiques dès lors qu'elle sera replacée dans des conditions de température convenables).

EXERCICE 3 : CHIMIE ORGANIQUE

(~ 20 min)

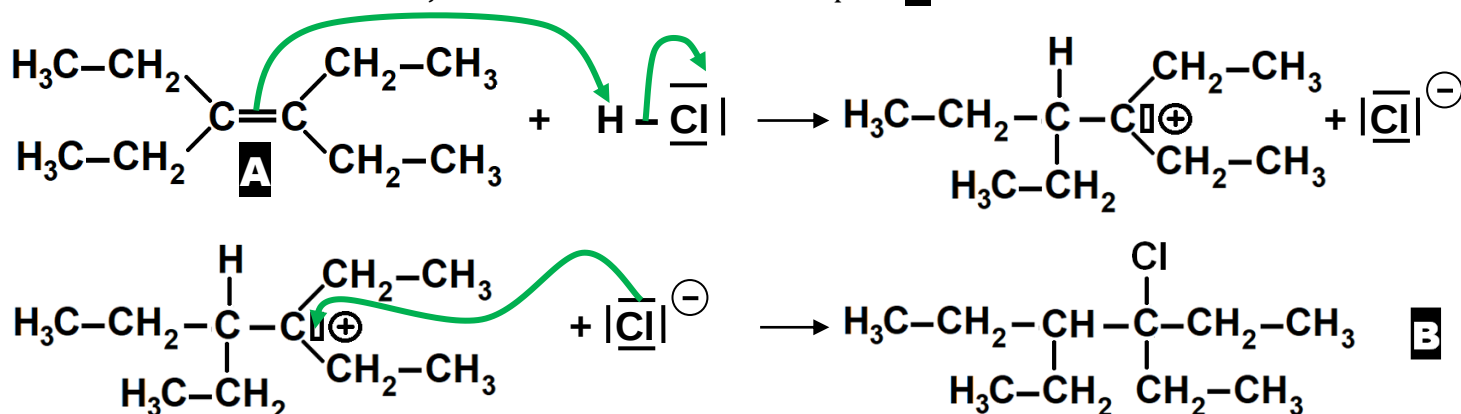
- 1- Le composé **A** se nomme le 3,4-diéthylhex-3-ène.

- 2- Le composé **B** obtenu a pour formule semi-développée :
- Il s'agit du 3-chloro-3,4-diéthylhexane.



- 3- Le composé **A** a gagné un atome d'hydrogène et un atome de chlore sans perdre d'atomes, avec perte d'une insaturation (la double liaison C=C est devenue une simple liaison C-C). Il a donc subi une réaction d'ADDITION.

- 4- Le mécanisme réactionnel justifiant la formation du composé **B** est le suivant :



- 5- Le 1^{er} acte élémentaire est l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme. D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, la vitesse volumique v de la réaction est égale à la vitesse de cet acte élémentaire. Si on note k_1 sa constante de vitesse, alors $v = k_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{HCl}]$

- 6- Une double liaison C=C est constituée d'une liaison σ , correspondant à un recouvrement AXIAL de deux orbitales atomiques de valence des atomes de carbone, et d'une liaison π , correspondant à un recouvrement LATERAL de deux orbitales atomiques de valence des atomes de carbone.

Mais le recouvrement LATERAL étant plus faible qu'un recouvrement AXIAL, la liaison π est plus faible que la liaison σ .